




**(4-ARYLBUTYL) SYCLOHEXANE DERIVATIVE**

**Patent number:** JP3066632  
**Publication date:** 1991-03-22  
**Inventor:** SUTEFUAN KERII; FURANSU REENHOUTSU  
**Applicant:** HOFFMANN LA ROCHE  
**Classification:**  
**- international:** C07C13/28; C07C17/00; C07C17/26; C07C25/18;  
 C07C43/21; C07C69/75; C07C69/773; C07C69/92;  
 C07C255/50; C07D213/30; C07D213/55; C07D213/62;  
 C07D213/79; C07D239/26; C07D239/34; C07D241/12;  
 C07D241/18; C07D319/06; C09K19/30; C09K19/34  
**- european:**  
**Application number:** JP19900195075 19900725  
**Priority number(s):** CH19900001239 19900410; CH19890002779 19890725

Also published as:

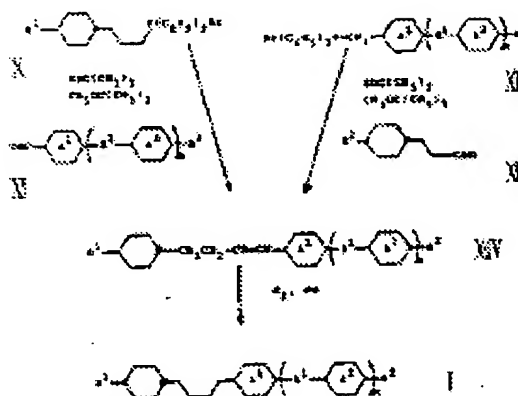
 EP0410233 (A2)  
 EP0410233 (A3)  
 EP0410233 (B1)

Abstract not available for JP3066632  
 Abstract of correspondent: **EP0410233**

Compounds of the formula

in which

n is the number 0 or 1; R<1> is a group R<3> or R<3>-A<3>-Z<2>- and R<2> is a group R<4> or R<4>-A<4>-Z<3>-; ring A<1> is 1,4-phenylene which is unsubstituted or substituted by halogen, cyano and/or methyl and in which 1 or 2 CH groups are optionally replaced by nitrogen; A<3>, A<4> and ring A<2> independently of one another are 1,4-phenylene which is unsubstituted or substituted by halogen, cyano and/or methyl and in which 1 or 2 CH groups are optionally replaced by nitrogen, or trans-1,4-cyclohexylene, trans-1,3-dioxane-2,5-diyl, 1-cyano-trans-1,4-cyclohexylene, bicyclo[2.2.2]octane-1,4-diyl, naphthalene-2,6-diyl, tetralin-2,6-diyl or trans-decalin-2,6-diyl; Z<1>, Z<2> and Z<3> independently of one another are a single covalent bond, -COO-, -OOC-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C IDENTICAL C-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O-, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- or the trans-form of -CH=CH-CH<sub>2</sub>O- or -OCH<sub>2</sub>-CH=CH-; R<3> and R<4> independently of one another are halogen, cyano, -NCS, -CF<sub>3</sub>, -OCF<sub>3</sub> or alkyl in which a >CH-CH< is optionally replaced by >C=C< and/or one or two non-adjacent methylene groups are optionally replaced by -O-, -COO- and/or -OOC- and/or a methylene group is optionally replaced by -CHX-; and X is halogen, cyano or methyl, and liquid-crystalline mixtures which contain such compounds, and the use for electrooptical purposes.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-66632

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④<sup>3</sup>公開 平成3年(1991)3月22日

C 07 C 13/28  
17/00  
17/26

7537-4H  
8619-4H  
8619-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 13 (全22頁)

⑤4発明の名称 (4-アリールブチル) シクロヘキサン誘導体

②特 願 平2-195075

②出 願 平 2(1990)7月25日

優先権主張 ③21989年7月25日③3スイス(CH)③12779/89-2

③<sup>2</sup>1990年4月10日③<sup>3</sup>スイス(CH)③<sup>1</sup>1239/90-3

⑫発明者 ステファン・ケリー スイス国、ツエーハー - 4313 メーリン、ザリネンシュ  
トラーセ 3・エー

⑫発 明 者 フランス・レーンホウ ベルギー国、ビー - 3590 アツヘル、コーレベルクラー  
ツ ン 33

⑦出 願 人 エフ・ホフマン—ラ スイス国、バーゼル、グレンツアーヘルストラツセ 124  
ロシエ、アーゲー

⑦代理人 弁理士 津 国 肇 外1名  
最終頁に続く

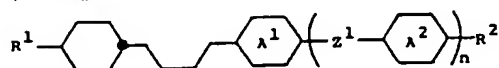
## 明 細 費

## 1. 発明の名称

(4-アリールブチル) シクロヘキサン誘導体

## 2. 特許請求の範囲

### (1) 一般式

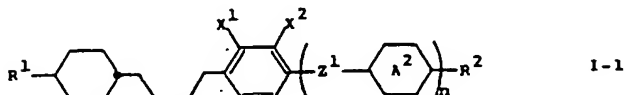


【式中、 $n$ は、0又は1の数を表し； $R^1$ は、基  
 $R^2$ 又は $R^3 - A^2 - Z^2 -$ を表し、 $R^2$ は、基  
 $R^4$ 又は $R^4 - A^4 - Z^4 -$ を表し；環 $A^1$   
 は、非置換又はハロゲン、シアノ及び／又はメチ  
 ルで置換された1, 4-フェニレン（場合によっ  
 ては、1個のCH基又は2個のCH基は、窒素に  
 よって置換されていてもよい）を表し； $A^2$ 、  
 $A^4$ 及び環 $A^3$ は、それぞれ独立して、非置換又  
 はハロゲン、シアノ及び／又はメチルで置換され  
 た1, 4-フェニレン（場合によっては1個の  
 CH基又は2個のCH基は窒素によって置換され  
 てもよい）；又はトランス-1, 4-シクロ

ヘキシレン、トランス-1, 3-ジオキサセン  
2, 5-ジイル、1-シアノートランス-1, 4-  
シクロヘキシレン、ビシクロ[2. 2. 2]オ  
クタン-1, 4-ジイル、ナフタレン-2, 6-  
ジイル、テトラリン-2, 6-ジイルもしくは  
トランス-デカリン-2, 6-ジイルを表し：  
 $Z^*$ 、 $Z^*$ 及び $Z^*$ はそれぞれ独立して、共有単  
結合、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-CH_2O-$ 、  
 $-OCH_2-$ 、 $-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、  
 $-(CH_2)_nO-$ 、 $-O(CH_2)_n-$ 、  
 $-(CH_2)_n-$ 又はトランス形の $-CH=CH-$   
 $CH_2O-$ もしくは $-OCH_2-$  $-CH=CH-$ を  
表し； $R^*$ 及び $R^*$ は、それぞれ独立して、  
ハロゲン、シアノ、 $-NCS$ 、 $-CF_3$ 、  
 $-OCF_3$ 又はアルキル（場合によっては、1個  
の $>CH-CH<$ は $>C=C<$ によって置換され  
ていてもよく、及び／又は場合によっては、1個  
のメチレン基又は2個の非隣接のメチレン基は  
 $-O-$ 、 $-COO-$ 及び／又は $-OOC-$ によっ  
て置換されていてもよく、及び／又は場合によつ

ては、1個のメチレンは $-CHX-$ によって置換されていてもよい)を表し; Xはハロゲン、シアノ又はメチルを表す]で示される化合物。

(2) 一般式



(式中、n、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、Z<sup>1</sup>及び環A<sup>2</sup>は請求項1に記載した定義を表し、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、シアノ又はメチルを表す)で示される請求項1の化合物。

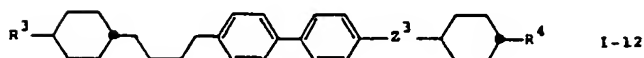
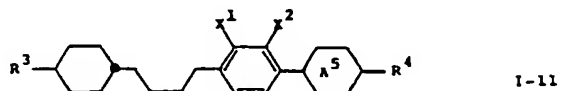
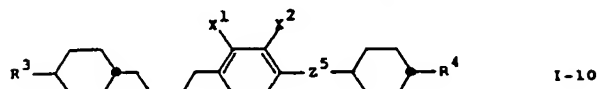
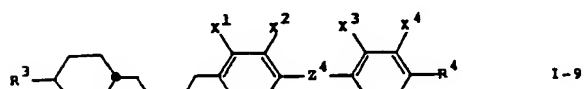
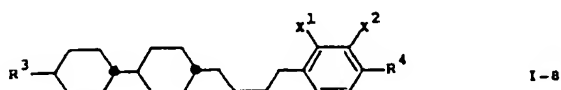
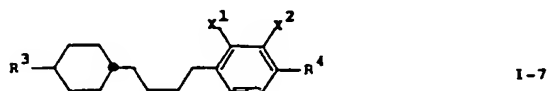
(3) A<sup>2</sup>及びA<sup>4</sup>がそれぞれ独立してトランス-1, 4-シクロヘキシレン又は非置換又はハロゲン、シアノ及び/又はメチルで置換された1, 4-フェニレンを表す、請求項1又は2に記載の化合物。

(4) 環A<sup>2</sup>が非置換の1, 4-フェニレン、ハロゲン、シアノ及び/又はメチルで一置換又は2, 3-二置換されている1, 4-フェニレン、又はトランス-1, 4-シクロヘキシレン、

トランス-1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、1-シアノ-トランス-1, 4-シクロヘキシレン、ビシクロ[2. 2. 2]オクタン-1, 4-ジイル、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトラリン-2, 6-ジイル、トランス-デカリン-2, 6-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル又はピラジン-2, 5-ジイルを表す請求項1~3の何れか1項に記載の化合物。

(5) Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>及びZ<sup>3</sup>が、それぞれ、共有単結合を表し、又は基Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>及びZ<sup>3</sup>の1個が、また、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-(CH_2)_3O-$ 、 $-O(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 又はトランス形の $-CH=CH-CH_2O-$ もしくは $-OCH_2-CH=CH-$ である請求項1~4の何れか1項に記載の化合物。

(6) 一般式



(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びZ<sup>3</sup>は請求項1に記載した定義を表し; X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>はそれぞれ独立して、水素、ハロゲン、シアノ又はメ

チルを表し; Z<sup>4</sup>は共有単結合、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 又は $-C\equiv C-$ を表し; Z<sup>5</sup>は共有単結合、 $-OOC-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-O(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 又はトランス形の $-OCH_2-CH=CH-$ を表し; 及び環A<sup>5</sup>がピリジン-2, 5-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル、ピラジン-2, 5-ジイル、トランス-1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、ビシクロ[2. 2. 2]オクタン-1, 4-ジイル、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトラリン-2, 6-ジイル又はトランス-デカリン-2, 6-ジイルを表す)で示される請求項1~5の何れか1項に記載の化合物。

(7) X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>及びX<sup>4</sup>がそれぞれ独立して水素又はフッ素を表す請求項2又は6に記載の化合物。

(8) R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>がそれぞれ独立してアルキル(場合によっては1個の $>CH-CH<$ は $>C=C<$ に置換されていてもよく、及び/又は場合に

よって1個のメチレン基又は2個の非隣接のメチレン基は $-O-$ 、 $-COO-$ 及び $\diagup$ 又は $-OOC-$ によって置換されていてもよく、及び $\diagup$ 又は場合によっては1個のメチレン基は $-CHX-$ によって置換されていてもよい)を表し、又は $R^4$ はまたハロゲン、シアノ、 $-NCS$ 、 $-CF_3$ 又は $-OCF_3$ を表す請求項1~7の何れか1項に記載の化合物。

(9)  $R^3$ 及び $R^4$ がそれぞれ最大18、好ましくは最大12の炭素原子を有する請求項1~8の何れか1項に記載の化合物。

(10)  $R^3$ がアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルケニルオキシカルボニル、アルカノイルオキシ又はアルケノイルオキシ、好ましくはアルキル又はアルケニルを表す請求項1~9の何れか1項に記載の化合物。

(11)  $R^4$ がアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルケニルオキシカルボニル、アルカノイルオキシ

セル、ねじれネマチック構造を有するTN(ねじれネマチック)セル及びSTN(超ねじれネマチック)セル、SBE(超複屈折効果)セル、コレステリック-ネマチック相転移を有する相変化セル及びOMI(光学モード干渉)セルである。もっとも普通の表示装置は、シャドーヘルフリッヒ効果(Schadt-Helfrich effect)に基づくものであり、ねじれネマチック構造を有する。

さらに、キラルなチルト(傾斜)スメクチック液晶に基づく電気光学装置は、Appl. Phys. Lett. 35, 899 (1980)及びRecent Developments in Condensed Matter Physics 4, 309 (1981)に提案されている。この場合においては、これらの物質の強誘電性質が利用される。チルトスメクチック相として、例えばスメクチックC、F、G、H、I及びK相が適している。特に高い応答速度を可能にするスメクチックC相が一般に好ましい。キラルなチルト相は、通常、 $S_{*}$ 、 $S_{*}'$ など(\*はキラリティを表す)によって表される。

シ、アルケノイルオキシ、ハロゲン、シアノ、 $-NCS$ 、 $-CF_3$ 又は $-OCF_3$ を表す請求項1~10の何れか1項に記載の化合物。

(12) 少なくとも1種の成分が請求項1記載の式Iの化合物である少なくとも2種の成分を有する液晶混合物。

(13) 電気光学目的に対する請求項1記載の式Iの化合物の使用。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、(4-アリールブチル)シクロヘキサンの新規な誘導体、このような化合物を含有する液晶混合物及び電気光学目的に対するこのような化合物の使用に関するものである。

液晶は、このような物質の光学的性質が、かけられた電圧により影響され得るので、主に表示装置における誘導体として使用される。液晶を基にした電気光学装置は、当該技術に精通した者によく知られており、種々な作用に基づくことができる。このような装置の例は、動的散乱を有するセル、DAP(配向相変形)セル、ゲスト/ホスト

液晶物質は、良好な化学的及び熱的安定性ならびに電場及び電磁放射に対する高い安定性を有していなければならない。さらに、液晶物質は、低粘度を有していなければならない。そしてセルにおいて短応答時間、低い電位及び高コントラストを与えなければならない。さらに、普通の操作温度において、液晶は、適当な中間相、例えばネマチック、コレステリック又はキラルなチルトスメクチック相を有していなければならない。さらに電導度、誘電異方性及び光学異方性のような性質は、セルの型及び適用フィールドに依存する種々な必要条件を満たさなければならない。例えば、ねじれネマチック構造を有するセルに対する物質は、正の誘電異方性及び可能な限り低い電導度を有していなければならない。高い光学異方性を有する液晶物質における一般的な重要性のほか、最近、特に盛んに要望されている液晶表示器に対する低い光学異方性を有する物質、例えばテレビジョンセットにおけるTFI(薄膜トランジスター)適用の場合において重要性が増大してい

る。他方、キラルなチルトスメクチック液晶は、十分に高い自発分極を有していなければならない。

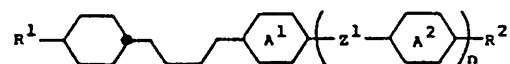
性質を最適にするために、液晶は、一般に、いくつかの成分の混合物として使用される。それ故に、成分が相互に良好な混和性を有するということが重要である。コレステリック混合物は、好ましくは、1種又は2種以上の光学的に活性なドーピング物質及びネマチック液晶物質からなることができ、そして強誘電液晶は、好ましくは、1種又は2種以上の光学的に活性なドーピング物質及びチルトスメクチック相を有する液晶物質からなることができる。

西独公開特許26 17 593号及び西独公開特許32 25 290号は、2個又はそれ以上の環が存在する液晶成分は、2個以上の鎖原子を有する架橋基、例えば $-(CH_2)_4-$ 基を介して結合したものでよいことを開示している。しかし、互変中間相は四環式化合物について（架橋基としてエステル基を有するある種の三環式化合

アノートランス-1, 4-シクロヘキシレン、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン-1, 4-ジイル、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトラリン-2, 6-ジイルもしくはトランス-デカリン-2, 6-ジイルを表し； $Z^1$ 、 $Z^2$ 及び $Z^3$ はそれぞれ独立して、共有単結合、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-(CH_2)_4OOC-$ 、 $-O(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 又はトランス形の $-CH=CH-CH_2O-$ もしくは $-OCH_2-CH=CH-$ を表し； $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立してハロゲン、シアノ、 $-NCS$ 、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 又はアルキル（場合によっては、1個の $>CH-CH<$ は $>C=C<$ によって置換されていてもよく、及び/又は場合によっては、1個のメチレン基又は2個の非隣接のメチレン基は $-O-$ 、 $-COO-$ 及び/又は $-OOC-$ によって置換されていてもよく、及び/又は場合によっては1個のメチレン基は $-CHX-$ によって置換

物についてと同様に）のみ見出されており、澄明点は架橋基に2個の鎖原子を有する、又は直接、環に結合している対応化合物の場合よりもかなり低い。

本発明の目的は、一般式



〔式中、 $n$ は0又は1の数を表し； $R^1$ は基 $R^1$ 又は $R^1-A^1-Z^1$ を表し、 $R^2$ は基 $R^2$ 又は $R^2-A^2-Z^2$ を表し；環 $A^1$ は、非置換又はハロゲン、シアノ及び/又はメチルで置換された1, 4-フェニレン（場合によっては1個のCH基又は2個のCH基は置素によって置換されていてもよい）を表し； $A^2$ 、 $A^4$ 及び環 $A^3$ はそれぞれ独立して、非置換又はハロゲン、シアノ及び/又はメチルで置換された1, 4-フェニレン（場合によっては1個のCH基又は2個のCH基は置素によって置換されていてもよい）；又はトランス-1, 4-シクロヘキシレン、トランス-1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、1-シ

かれていてもよい）を表し；そしてXはハロゲン、シアノ又はメチルを表す〕で示される化合物を提供することである。

驚くことに、式Iの化合物は、シクロヘキサン環と芳香族環の間にブタン架橋基を有しているが、架橋基の高い柔軟性にもかかわらず、液晶相を形成する顕著な傾向を有していることが判明した。式Iの光学的に不活性な化合物は、たいてい、ネマチック、スメクチックA及び/又はチルトスメクチック（主として $S_c$ ）相を有し、式Iの光学的に活性な化合物は、たいてい、コレステリック、スメクチックA及び/又はキラルなチルトスメクチック（主として $S_c^*$ ）相を有する。これらの中間相型は、特に、液晶混合物中のネマチック、コレステリック又はキラルなチルトスメクチック相を形成するのに適している。しかし高い秩序性のスメクチック相を有する式Iの化合物、たとえばスメクチックB相はまた、通常の液晶物質がもつ良好な混和性を有する。したがって、本発明は、液晶物質のさらなる最適化と変性

のための広範囲な新規な成分及び混合物を提供する。

式 I の化合物は、高い化学的安定性及び電場及び磁場に対する高い安定性を有している。式 I の化合物は、無色であり、容易に製造することができ、そして相互の及び既知の液晶物質への非常に良好な溶解性を有している。さらに、式 I の化合物は、低い粘度を有し、表示装置において短い応答時間を与える。

式 I の化合物の性質は、環及び置換基の数及び定義により広範囲に変化することができる。例えば、芳香族環は、高い値の光学異方性を与え、飽和環は低い値の光学異方性を与える。澄明点の増大は、例えば、1個又は2個以上の追加的な環の影響により達成することができる。シアノ、ハロゲン、 $-NCS$ 、 $-CF$ 、又は $-OCF$ 、のような極性末端基、及びピリミジン-2, 5-ジイル、トランス-1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイルなどのような環は、誘電異方性を増大し、ピリダジン-3, 6-ジイル、1-シアノ-トラン

“非置換又はハロゲン、シアノ及び/又はメチルで置換された1, 4-フェニレン(場合によっては、1個のCH基又は2個のCH基は窒素によって置換されていてもよい)”なる用語は、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2-クロロ-1, 4-フェニレン、2-ブロモ-1, 4-フェニレン、2-シアノ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジシアノ-1, 4-フェニレン、2-メチル-1, 4-フェニレン、ピリジン-2, 5-ジイル、ピラジン-2, 5-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル、ピリダジン-3, 6-ジイルなどのような基を包含する。好ましい基は、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、ピリジン-2, 5-ジイル、ピラジン-2, 5-ジイル及びピリミジン-2, 5-ジイルである。

“テトラリン-2, 6-ジイル”なる用語は、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2,

ス-1, 4-シクロヘキシレン、2, 3-ジシアノ-1, 4-フェニレンなどのような環は、誘電異方性を減少し、分子の軸線に平行であるのみでなく垂直である、誘電率に寄与する側ハロゲン及びシアノ置換基は、置換パターンによって、誘電異方性を増大又は厳守するために使用することができる。さらに、1個又は2個以上の環上の側置換基によって、中間相の範囲を変えることができ、高い秩序性をもつスメクチック相を形成することが可能な傾向を非常に抑制することができ、そしてまたしばしば溶解度を改善することができる。さらに、側鎖中のC=C二重結合によって、弾性、しきい電位、応答時間、中間相などを変えることができる。

本発明による化合物は、それ故に、望まれる性質に従う液晶混合物の最適化及び広い範囲の電気光学性質の変性を可能にする。

“ハロゲン”なる用語は、本発明の範囲においては、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素、特にフッ素又は塩素を表す。

6-ジイルを表す。“トランス-デカリン-2, 6-ジイル”なる用語は、トランス-デカヒドロナフタレンから誘導された2, 6-ジ置換基、特に(4 $\alpha$ H, 8 $\alpha$ H)-デカヒドロナフタレン-2 $\alpha$ , 6 $\beta$ -ジイルを包含する。

“アルキル(場合によっては、1個の>CH-CH<は>C=C<によって置換されていてもよく、及び/又は、1個のメチレン又は2個の非隣接のメチレンは-O-, -COO-及び/又は-OCO-によって置換されていてもよく、及び/又は場合によっては1個のメチレンは-CHX-によって置換されていてもよい)”なる用語は、アルキル、1E-アルケニル、3E-アルケニル、4-アルケニル、末端二重結合を有するアルケニル、アルコキシ、2E-アルケニルオキシ、3-アルケニルオキシ、末端二重結合を有するアルケニルオキシ、アルコキシアルキル、アルケニルオキシアルキル、アルコキシカルボニル、アルコキシカルボニルアルコキシ、アルカノイルオキシ、1-ハロアルキル、2-ハロアルキ

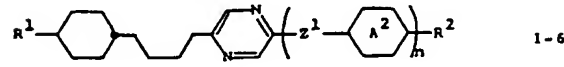
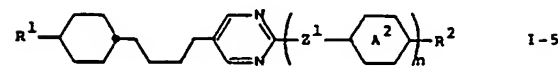
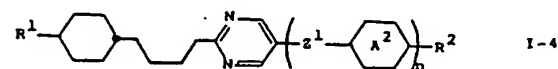
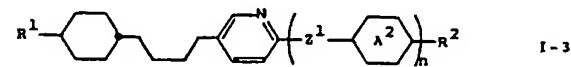
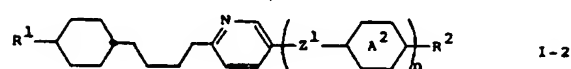
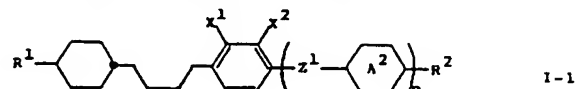
ル、2-ハロアルコキシ、2-ハロアルコキシカルボニル、1-シアノアルキル、2-シアノアルキル、2-シアノアルコキシ、2-シアノアルコキシカルボニル、1-メチルアルキル、2-メチルアルキル、1-メチルアルコキシ、2-メチルアルコキシ、2-メチルアルコキシカルボニルなどのような直鎖状及び分枝鎖状（場合によってはキラル）残基を包含する。好ましい基の例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、1-メチルプロピル、1-メチルヘプチル、2-メチルブチル、3-メチルペンチル、ビニル、1E-プロペニル、1E-ブテニル、1E-ペンテニル、1E-ヘキセニル、1E-ヘプテニル、3-ブテニル、3E-ペンテニル、3E-ヘキセニル、3E-ヘプテニル、4-ペンテニル、4Z-ヘキセニル、4Z-ヘプテニル、5-ヘキセニル、6-ヘプテニル、7-オクテニル、8-ノネニル、9-デセニル、10-ウンデセニル、11-ドデセニル、メトキシカルボニル）エトキシ、アセトキシ、プロピオニルオキシ、ブチルオキシ、1-フルオロプロピル、1-フルオロペンチル、1-クロロプロピル、2-フルオロプロピル、2-フルオロペンチル、2-クロロプロピル、2-フルオロプロピルオキシ、2-フルオロブチルオキシ、2-フルオロペンチルオキシ、2-フルオロヘキシルオキシ、2-クロロプロピルオキシ、2-フルオロブチルオキシ、2-フルオロプロピルオキシカルボニル、2-フルオロブチルオキシカルボニル、2-フルオロペンチルオキシカルボニル、2-フルオロ-3-メチルブチルオキシカルボニル、2-フルオロ-4-メチルペンチルオキシカルボニル、2-クロロプロピルオキシカルボニル、1-シアノプロピル、1-シアノペンチル、2-シアノプロピル、2-シアノペンチル、2-シアノプロピルオキシ、2-シアノブチルオキシ、2-シアノペンチルオキシ、2-シアノヘキシルオキシ、2-シアノプロピルオキシカルボニル、2-シアノ-3

シ、エトキシ、プロピルオキシ、ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、1-メチルプロピルオキシ、1-メチルヘプチルオキシ、2-メチルブチルオキシ、3-メチルペンチルオキシ、アリルオキシ、2E-ブテニルオキシ、2E-ペンテニルオキシ、2E-ヘキセニルオキシ、2E-ヘプテニルオキシ、3-ブテニルオキシ、3Z-ペンテニルオキシ、3Z-ヘキセニルオキシ、3Z-ヘプテニルオキシ、4-ペンテニルオキシ、5-ヘキセニルオキシ、6-ヘプテニルオキシ、7-オクテニルオキシ、8-ノネニルオキシ、9-デセニルオキシ、10-ウンデセニルオキシ、11-ドデセニルオキシ、メトキシメチル、エトキシメチル、プロピルオキシメチル、アリルオキシメチル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロピルオキシカルボニル、1-メチルプロピルオキシカルボニル、1-（メトキシカルボニル）エトキシ、1-（エトキシカルボニル）エトキシ、アセトキシ、プロピオニルオキシ、ブチルオキシ、1-フルオロプロピル、1-フルオロペンチル、1-クロロプロピル、2-フルオロプロピル、2-フルオロペンチル、2-クロロプロピル、2-フルオロプロピルオキシ、2-フルオロブチルオキシ、2-フルオロペンチルオキシ、2-フルオロヘキシルオキシ、2-クロロプロピルオキシ、2-フルオロブチルオキシ、2-フルオロプロピルオキシカルボニル、2-フルオロブチルオキシカルボニル、2-フルオロペンチルオキシカルボニル、2-フルオロ-3-メチルブチルオキシカルボニル、2-フルオロ-4-メチルペンチルオキシカルボニル、2-クロロプロピルオキシカルボニル、1-シアノプロピル、1-シアノペンチル、2-シアノプロピル、2-シアノペンチル、2-シアノプロピルオキシ、2-シアノブチルオキシ、2-シアノペンチルオキシ、2-シアノヘキシルオキシ、2-シアノプロピルオキシカルボニル、2-シアノ-3

シカルボニル）エトキシ、アセトキシ、プロピオニルオキシ、ブチルオキシ、1-フルオロプロピル、1-フルオロペンチル、1-クロロプロピル、2-フルオロプロピル、2-フルオロペンチル、2-クロロプロピル、2-フルオロプロピルオキシ、2-フルオロブチルオキシ、2-フルオロペンチルオキシ、2-フルオロヘキシルオキシ、2-クロロプロピルオキシ、2-フルオロブチルオキシ、2-フルオロプロピルオキシカルボニル、2-フルオロブチルオキシカルボニル、2-フルオロペンチルオキシカルボニル、2-フルオロ-3-メチルブチルオキシカルボニル、2-フルオロ-4-メチルペンチルオキシカルボニル、2-クロロプロピルオキシカルボニル、1-シアノプロピル、1-シアノペンチル、2-シアノプロピル、2-シアノペンチル、2-シアノプロピルオキシ、2-シアノブチルオキシ、2-シアノペンチルオキシ、2-シアノヘキシルオキシ、2-シアノプロピルオキシカルボニル、2-シアノ-3

メチルブチルオキシカルボニル、2-シアノ-4-メチルペンチルオキシカルボニルなどである。

式Iの好ましい化合物は、一般式



(式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Z^1$ 及び環 $A^2$ は前記の定義を有し、 $X^1$ 及び $X^2$ はそれぞれ独立して水素、ハロゲン、シアノ又はメチルを表す)で示される化合物である。

上記式I及びI-1からI-6において環 $A^2$ は好ましくは非置換の1,4-フェニレン又はハロゲン、シアノ及び/又はメチルによって一置換又は2,3-二置換された1,4-フェニレン; トランス-1,4-シクロヘキシレン、トランス-1,3-ジオキサソ-2,5-ジイル、1-シアノ-トランス-1,4-シクロヘキシレン、ピシクロ[2.2.2]オクタン-1,4-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、テトラリン-2,6-ジイル、トランス-デカリン-2,6-ジイルを表し、又は式I及びI-1はまたピリジン-2,5-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイル又はピリミジン-2,5-ジイルを表す。

好ましくは $A^2$ 及び $A^4$ それぞれ独立してトランス-1,4-シクロヘキシレン又は非置換又はハロゲン、シアノ及び/又はメチルで置換された

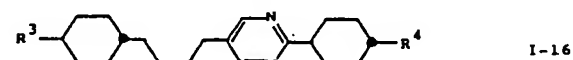
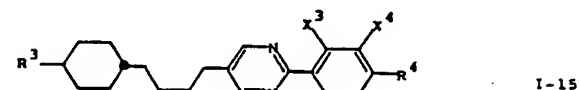
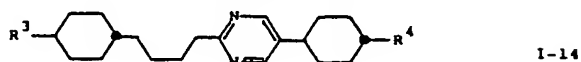
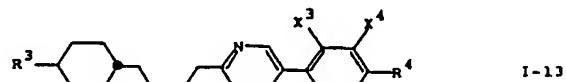
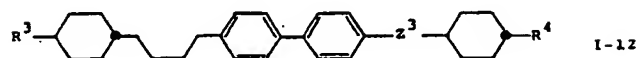
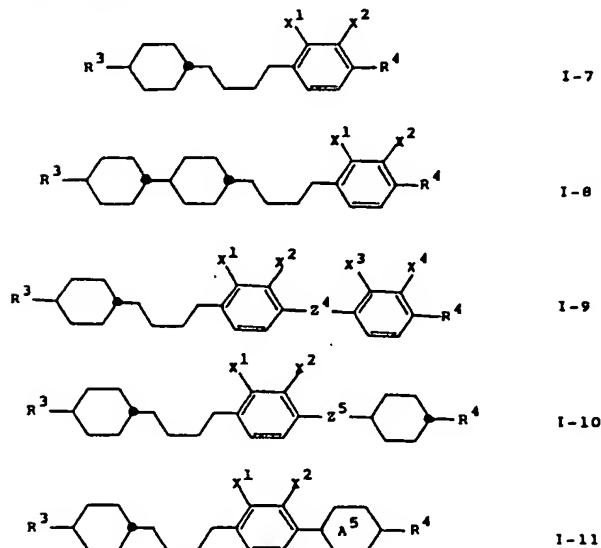
1,4-フェニレンを表し、特にトランス-1,4-シクロヘキシレンを表す。

好ましくは $Z^1$ 、 $Z^2$ 及び $Z^3$ はそれぞれ共有単結合を表し、又は $Z^1$ 、 $Z^2$ 及び $Z^3$ (好ましくは $Z^1$ )の基のうちの1個はまた-COO-、-OOC-、-CH<sub>2</sub>O-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-C≡C-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-又はトランス形の-CH=CH-CH<sub>2</sub>O-もしくは-OCH<sub>2</sub>-CH=CH-を表す。

式I及びI-1からI-6の二環式及び三環式化合物は、好ましい液晶混合物の基礎物質である。二環式化合物において $n$ は0の数を表し、 $R^1$ は $R^2$ を表し、 $R^2$ は $R^4$ を表す。三環式化合物において、 $n$ は1の数を表し、 $R^1$ は $R^2$ を表し、 $R^2$ は $R^4$ を表し; 又は $n$ は0の数を表し、 $R^1$ は $R^2-A^2-Z^2$ を表し、 $R^2$ は $R^4$ を表し; 又は $n$ は0の数を表し、 $R^1$ は $R^2$ を表し、 $R^2$ は $R^4-A^4-Z^2$ を表す。しか

し4個又は5個の環を有する化合物は、高い澄明点が望まれる場合(たとえば、澄明点の増大のためのドーピング物質としての使用、又はガスクロマトグラフィーの固定相としての使用)に好ましい。

式Iの化合物の特に好ましい下位化合物群の例は、一般式



[式中 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $Z^2$ は前記の定義を有し; $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ はそれぞれ独立して水素、ハロゲン、シアノ又はメチルを表し; $Z^1$ は、共有単結合、-COO-、-OOC-、又は-C≡C-を表し; $Z^2$ は、共有単結合、-OOC-、-OCH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-C≡C-、-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-又はトランス形の-OCH<sub>2</sub>-CH=CH-を表し;環 $A^2$ はピリジン-2,5-ジイル、ピリミ



ジン-2, 5-ジイル、ピラジン-2, 5-ジイル、トランス-1, 3-シオキサソ-2, 5-ジイル、ピシクロ[2, 2, 2]オクタン-1, 4-ジイル、ナフクレン-2, 6-ジイル、テトラリン-2, 6-ジイル又はトランス-デカリン-2, 6-ジイルを表す]で示される化合物である。

一般に、側置換基を有さない、又は側フッ素置換基（好ましくは最大1個又は2個の側フッ素置換基）を有する式Iの化合物が好ましい。すなわち、前述の式I-1、I-7からI-11、I-13及びI-15において、置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ は好ましくは水素又はフッ素を表し、特に水素であるか、置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ のうちの1個又は2個はフッ素を表す。しかしながらフッ素のかわりに、他のハロゲン置換基、特に塩素もまた使用でき得ること、そして側メチル置換によってしばしば溶解度が改善でき、シアノ置換基によって強い側双極子モーメントが得られることは、当該技術に精通した者に明

環、特にベンゼン、ピリジン、ピリミジン又はピラジン環に結合して存在する。

前記式I及びI-1からI-16における $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ好ましくは最大約18、特に最大12の炭素原子を有する。

ネマチック及びコレステリック液晶としての用途には、一般に、短い残基 $R^3$ 及び $R^4$ （例えば、最高12個、好ましくは最高7個の炭素原子の基）が好ましく、そして好ましくは、これらの基の1個は、また、ハロゲン、シアノ、 $-NCS$ 、 $-CF_3$ 又は $-OCF_3$ を表すことができる。スメクチック液晶（特に、チルトスメクチック相）としての用途には、一般に、 $R^3$ 及び $R^4$ が、それぞれ独立して、アルキル（場合によっては、1個の $>CH-CH<$ は $>C=C<$ によって置換されていてもよく、及び/又は場合によっては、1個のメチレン又は2個の非隣接のメチレンは $-O-$ 、 $-COO-$ 及び/又は $-OOC-$ によって置換されていてもよく、及び/又は場合によっては、1個のメチレンは

らかであろう。

式I-11において、場合によってはピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環又は1, 3-シオキサソ環がベンゼン環の2-位又は5-位に結合して存在してもよい。

好ましくは残基 $R^3$ 及び $R^4$ のうちの最大1個（好ましくは $R^4$ ）はハロゲン、シアノ、 $-NCS$ 、 $-CF_3$ 又は $-OCF_3$ を表す。すなわち、好ましくは $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立して、アルキル（場合によっては、1個の $>CH-CH<$ は $>C=C<$ によって置換されていてもよく、及び/又は場合によっては1個のメチレン基又は2個の非隣接のメチレン基は $-O-$ 、 $-COO-$ 及び/又は $-OOC-$ によって置換されていてもよく、及び/又は場合によっては1個のメチレン基は $-CHX-$ によって置換されていてもよい）であるか、又は残基 $R^3$ 及び $R^4$ （好ましくは $R^4$ ）はまたハロゲン、シアノ、 $-NCS$ 、 $-CF_3$ 又は $OCF_3$ を表す。末端ハロゲン原子及び $-NCS$ 基は好ましくは芳香族

$-CHX-$ によって置換されていてもよい）を表し、 $R^3$ 及び $R^4$ 中の炭素原子の総数が少なくとも10個、好ましくは少なくとも12個である化合物が好ましい。

好ましい基 $R^3$ は、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルコシカルボニル、アルケニルオキシカルボニル、アルカノイルオキシ及びアルケノイルオキシであり、特にアルキル及びアルケニルである。一般に、12個までの炭素原子を有する基 $R^3$ が特に好ましい。好ましい基 $R^4$ は、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルコシカルボニル、アルケニルオキシカルボニル、アルカノイルオキシ及びアルケノイルオキシ（特に、アルキル、アルケニル、アルコキシ及びアルケニルオキシ）ならびにハロゲン（特に、フッ素及び塩素）、シアノ、 $-NCS$ 、 $-CF_3$ 及び $-OCF_3$ である。一般に、12個までの炭素原子を有する基 $R^4$ が特に好ましい。

それぞれ、直鎖状の基 $R^3$ 及び $R^4$ が一般に好

ましい。しかしながら、例えば、コレステリック液晶又はキラルなチルトスメクチック液晶に対するキラルなドーピング物質を得るためには、基  $R^*$  及び  $R^*$  の一方また両方は、好ましくは、分枝鎖キラルであることができ、及び／又は 1 個のメチレンの代りに基  $-CHX-$  (式中、 $X$  はハロゲン (好ましくは、フッ素又は塩素)、シアノ又はメチルである) を有することができる。キラルなチルトスメクチック液晶としての用途で高い自発分極を得るためには、キラリティーの中心 (すなわち、鎖の枝分れ又はハロゲン又はシアノ置換基) は、好ましくは環系に接近していなければならない。例えば基  $R^*$  又は  $R^*$  の 1-又は 2-位に存在せねばならない。さらに、液晶相を形成する傾向は、基本的に、1 個のメチレン又は 2 個の非隣接のメチレンがとりわけ、天然の光学活性な酸やアルコールなどからのキラル残基 (たとえば乳酸からの 2-アルコキシカルボニルエトキシのような) の製造に使用され得る、 $-O-$ 、 $-COO-$  及び／又は  $-OOC-$  によって置き換

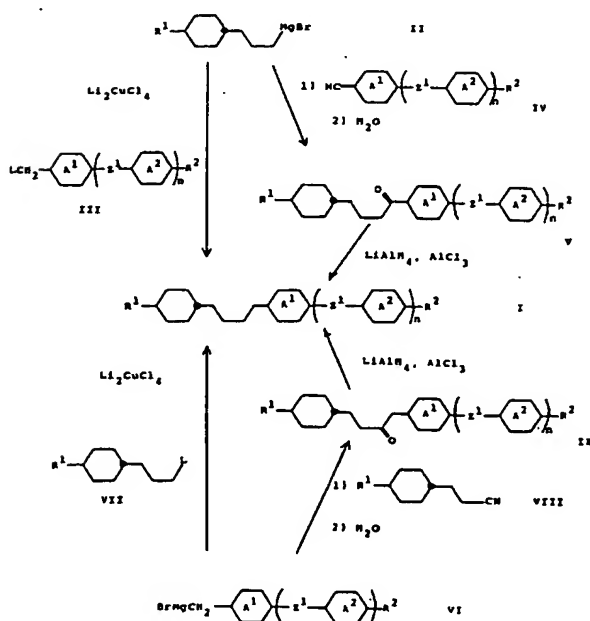
シ、 8-ノネニルオキシ、 9-デセニルオキシ、  
10-ウンデセニルオキシ、 11-ドデセニルオ  
キシなどは、末端位置に二重結合を有する好まし  
い基の例である。

式 I の化合物の製造は、それ自体既知の方法で行うことができる。好ましい方法を以下の図式 1 ~ 4 をもとに説明する。式 1 ~ 4 において  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Z^1$ 、 $n$  及び環  $A^1$  及び  $A^2$  は前記の定義を有し、 $L$  は反応で離脱する基（たとえばトシル基）を表し、 $R$  は  $C_1 - C_{10}$  アルキル基を表し、 $R^3$  は、1 個のアルキル基【場合によっては、1 個の  $>CH-CH<$  は  $>C=C<$  によって置換されていてもよく、及び／又は、場合によっては 1 - 位に存在するのではないメチレン基は  $-O-$ 、 $-COO-$  又は  $-OOC-$  によって置換されていてもよく、及び／又は場合によっては 1 個のメチレン基は  $-CHX-$  ( $X$  は前記の定義を有する) によって置換されていてもよい】を意味している。

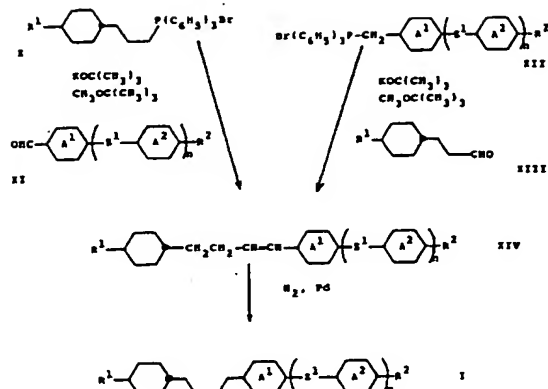
えられる場合に残留する。

中間相の範圍、しきい電位、応答速度、透過曲線の立上り勾配などは、また、アルケニル、アルケニルオキシなどのような不飽和基中の  $C=C$  二重結合の位置を選択することによって変えることができる。効果は、基本的に、たとえば Mol. Cryst. Liq. Cryst. 122, 241 (1985), 131, 109 (1985) 及び 148, 123 (1987) から知られている。1 E-アルケニル、3 E-アルケニル、4 Z-アルケニル、2 E-アルケニルオキシ、3 Z-アルケニルオキシなどのようなどんな異種原子を包含する鎖でも、1-位（特に E-異性体）、3-位（特に E-異性体）又は 4-位（特に Z-異性体）に二重結合を有する残基が好ましい。さらに二重結合はまた、特にスメクチック液晶に用いる化合物の場合には、好ましくは末端位置にあることができる。6-ヘプテニル、7-オクテニル、8-ノネニル、9-デゼニル、10-ウンデセニル、11-ドデセニル、5-ヘキセニルオキシ、6-ヘプテニルオキシ、7-オクテニルオキシ

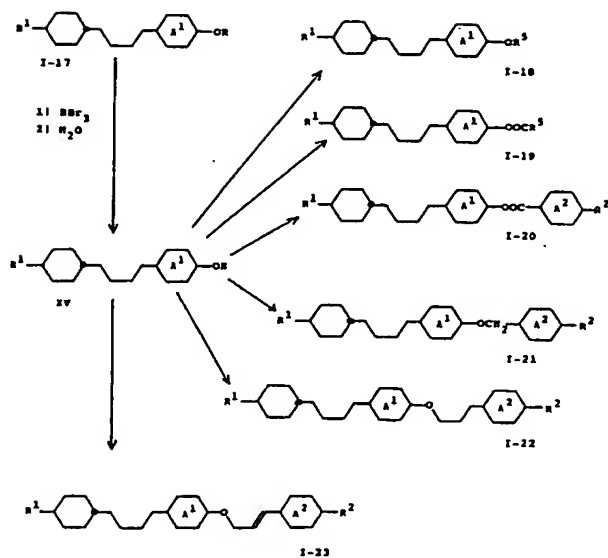
圖式 1



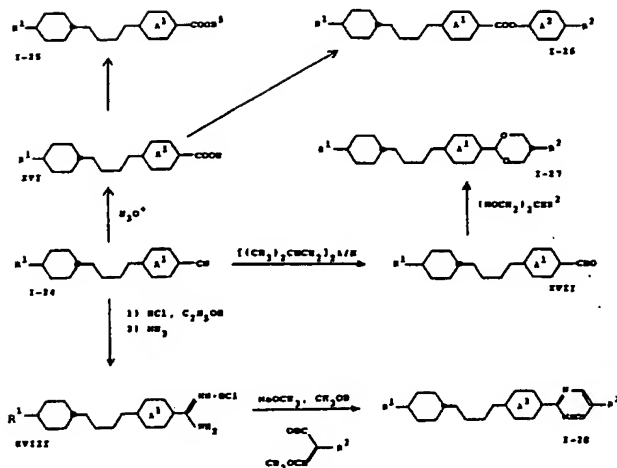
図式 2



図式 3



図式 4



出発物質は、既知の化合物であるか、又はその類縁体であって、既知の方法により製造することができる。特に図式 1 のグリニャール試薬や、対応する臭化物からの図式 2 のホスホニウム塩の製造はこの分野の技術に詳しい者にはよく知られている。式 IV 及び VII のニトリル、及び式 XI 及び XII のアルデヒドは既知の液晶であるか、液晶又はそのような化合物の類縁体のための既知の中間体である。

ブタン架橋基の他の位置における結合は、図式 1 及び 2 に示される反応と同様に行われる。

図式 1 による水素化リチウム、アルミニウム及び塩化アルミニウムによる還元の場合、ジオキサン環及びエステル基が水素化されてしまうという危険がある。さらに、図式 2 による触媒的水素添加の場合、側鎖又は別の架橋基 ( $Z^1$ 、 $Z^2$  又は  $Z^3$ ) における二重結合もまた水素化される。しかしながら、ジオキサン環又はエステル結合を有する式 I の化合物は、Fouquet-Schlosser 反応

(たとえば、式IIの化合物を式IIIの化合物と反応させる、又は式VIの化合物をVIIの化合物と反応させる) 又は図式2によって得ることができる。一方、二重結合を有する化合物は図式1に示されている方法によって反応させることができる。

しかしながら、好ましくは、エーテル及びエステル結合、複素環、C=C二重結合などはブタン架橋基を合成した後でのみ形成される。適した方法は、当該技術に精通した者には、既知の、液晶物質の製造からよく知られているであろう。そのような反応の例を図式3及び4に示す。アルケニル置換基の導入及び鎖長延長反応に加えて、他の方法が、例えば、西独公開特許0122389号、0169327号、0172360号、0167912号、0168683号及び0242716号に示されている。

式I-18、I-21、I-22又はI-23を与えるための式XVの化合物のエーテル化は、炭酸カリウムの存在下に対応する臭化物又はヨウ化

物と反応させるという、それ自体既知の方法によって行われる。R<sup>\*</sup>にエステル基を有する式I-18の化合物も、好ましくは式XVの混合物をトリフェニルホスフィン及びジエチルアゾジカルボン酸の存在下に対応するオキシエステルと反応させることによって製造することができる。

式I-19、I-20、I-25及びI-26のエステルの製造は、例えば式XVの化合物に対応するカルボン酸と反応させる、又は式XVIの化合物を4-(ジメチルアミノ)ピリジン及びN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミドの存在下に対応するアルコール又はフェノールと反応させるなどの既知の方法によって行うことができる。

式Iの化合物は、相互の混合物及び/又は他の液晶成分との混合物の形態で使用するができる。好適な液晶成分は、例えばD. Demus等: Flüssige Kristalle in Tabellen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Volumes I及びIIによって当該技術に精通した者

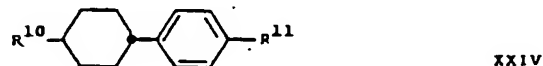
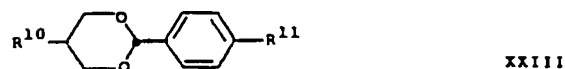
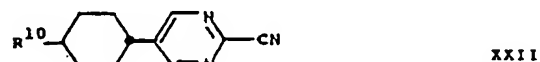
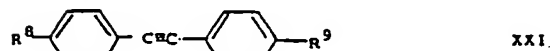
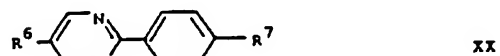
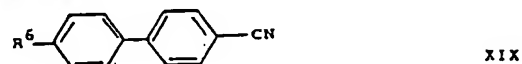
に多数のものが知られており、その多くは商業的に入手することができる。

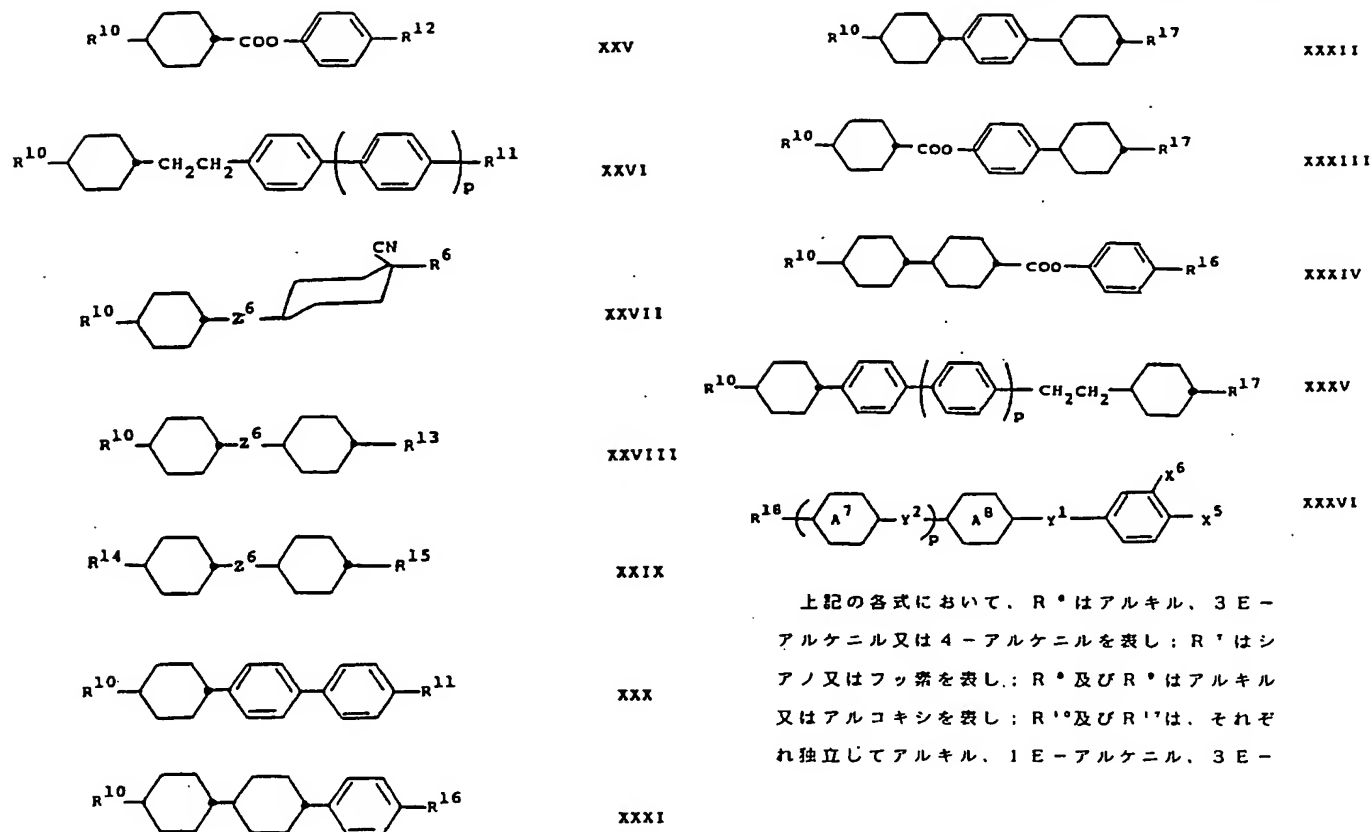
したがって、本発明はまた、少なくとも1種の成分が式Iの化合物(特に好ましいとして言及された化合物の1種)であることを特徴とする少なくとも2種の成分を有する液晶混合物に関するものである。

良好な溶解度と、一方では大幅な性質の変化及び適用フィールドを有することに関しては、本発明による混合物中の式Iの化合物の量は、広い範囲に変化することができる、約0.1~100重量%の量にすることができる。例えば、混合物は、式Iの化合物からなることができる。他方、例えばキラルなドーピング物質が、しばしば比較的少量、例えば約0.1~10重量%で用いられる。しかしながら、一般に本発明による混合物中の式Iの化合物の量は約1~60重量%である。一般に、約5~30重量%の範囲が好ましい。

ネマチック又はコレステリック液晶としての用

途に用いる本発明の混合物は、好ましくは、式Iの1種又は2種以上の化合物のほか、次の一般式の化合物の群からの1種又は2種以上の化合物を含有する。





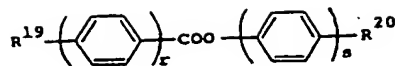
上記の各式において、R<sup>\*</sup>はアルキル、3E-アルケニル又は4-アルケニルを表し；R<sup>\*</sup>はシアノ又はフッ素を表し；R<sup>\*</sup>及びR<sup>\*</sup>はアルキル又はアルコキシを表し；R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>は、それぞれ独立してアルキル、1E-アルケニル、3E-

アルケニル又は4-アルケニルを表し；R<sup>11</sup>はシアノ、-NCS、アルキル、1E-アルケニル、3E-アルケニル、4-アルケニル、アルコキシ、2E-アルケニルオキシ又は3-アルケニルオキシを表し；R<sup>12</sup>はアルコキシ、2E-アルケニルオキシ又は3-アルケニルオキシを表し；pは0又は1の数を表し；Z<sup>\*</sup>は共有単結合又は-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-を表し；R<sup>13</sup>はシアノ、アルキル、1E-アルケニル、3E-アルケニル又は4-アルケニルを表し；R<sup>14</sup>はアルキル、1E-アルケニル又は4-アルケニルを表し；R<sup>15</sup>はアルコキシ、2E-アルケニルオキシ又は3-アルケニルオキシを表し；R<sup>16</sup>はシアノ、アルキル、1E-アルケニル、3E-アルケニル、4-アルケニル、アルコキシ、2E-アルケニルオキシ又は3-アルケニルオキシを表し；X<sup>\*</sup>はフッ素又は塩素を表し；X<sup>\*</sup>は水素、フッ素又は塩素を表し；R<sup>17</sup>はアルキル、3E-アルケニル、4-アルケニル、アルコキシ、2E-アルケニルオキシ又は3-アルケニルオキシを表し；基Y<sup>1</sup>

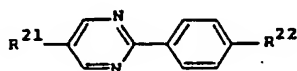
及びY<sup>2</sup>の一方は、共有単結合、-COO-、-OOC-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-O-又は-OCH<sub>2</sub>-を表し；基Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>の他方は共有単結合を表し；環A<sup>7</sup>及びA<sup>8</sup>は、それぞれ独立して、トランス-1,4-シクロヘキシレン（場合によっては、2個の非隣接のCH<sub>2</sub>基は酸素によって置換されていてもよい）又は1,4-フェニレン（場合によっては、1個のCH基又は2個のCH基は窒素によって置換されていてもよい）を表す。

好ましくは、残基R<sup>\*</sup>及びR<sup>\*</sup>〜R<sup>17</sup>は、それぞれの場合において最高12個まで、特にそれぞれの場合において最高7個までの炭素原子を有する。

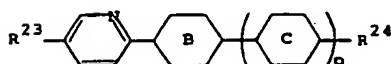
スメクチック液晶（特に、チルトスメクチック又はキラルなチルトスメクチック相）としての用途に用いる本発明による混合物は、好ましくは、式Iの1種又は2種以上の化合物のほかに、次の一般式の化合物の群からの1種又は2種以上の化合物を含有する。



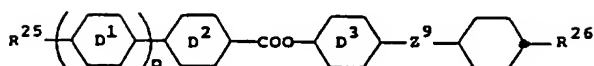
XXXVII



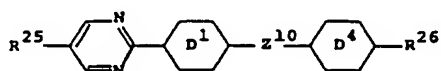
XXXVIII



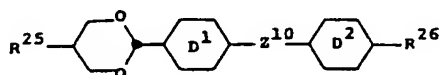
XXXIX



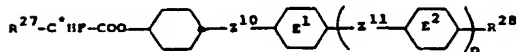
XL



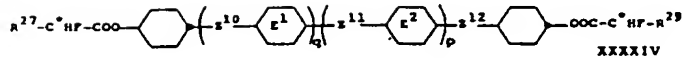
XXXXI



XXXXII



XXXXIII



XXXXIV

上記の各式において、 $R^{19}$ 及び $R^{20}$ は、18個までの炭素原子を有するアルキル、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルカノイルオキシ又はアルコキシカルボニルを表し； $f$ 及び $g$ は、それぞれ独立して1又は2を表し； $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、18個までの炭素原子を有するアルキル、アルコキシ又はアルケニルオキシを表し；環Bは非置換又はハロゲン及び／又はメチル基で置換された1,4-フェニレンを表し；環Cはトランス-1,4-シクロヘキシレンあるいは非置換又はハロゲン及び／又はメチルで置換された1,4-フェニレンを表し； $p$ 及び $q$ は、それぞれ独立して、0又は1の数を表し； $R^{23}$ 及び $R^{24}$ は、それぞれ独立して、非置換又はハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル又は $C_1 \sim C_{10}$ -アルケニル（場合によっては、1個の $CH_3$ 基又は2個の非隣接の $CH_3$ 基は $-O-$ 、 $-COO-$ 及び／又は

$-OOC-$ によって置換されていてもよい）を表し；環 $D^1$ 、 $D^2$ 及び $D^3$ は、それぞれ独立して、非置換又はシアノ、ハロゲン又は低級アルキルで置換された1,4-フェニレンを表し； $Z^9$ は共有単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-COO-$ 又は $-OOC-$ を表し、 $R^{25}$ 及び $R^{26}$ は、それぞれ独立して、非置換又はハロゲンで置換された $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル又は $C_1 \sim C_{10}$ -アルケニル（場合によっては、1個の $CH_3$ 基又は2個の非隣接の $CH_3$ 基は酸基によって置換されていてもよい）を表し；環 $D^4$ はトランス-1,4-シクロヘキシレンあるいは非置換又はシアノ、ハロゲン又は低級アルキルで置換された1,4-フェニレンを表し； $Z^{10}$ 、 $Z^{11}$ 及び $Z^{12}$ は、それぞれ独立して、共有単結合、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 又は $-CH_2O-$ を表し； $R^{27}$ 及び $R^{28}$ は、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル又は $C_1 \sim C_{10}$ -アルケニル（場合によっては、1個の

CH<sub>3</sub>基は酸素によって置換されていてもよい)を表し: R<sup>\*</sup>は非置換又はハロゲン原子で置換されたC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>-アルキル又はC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-アルケニル(場合によっては、1個のCH<sub>3</sub>基は酸素によって置換されていてもよく、及び/又は場合によっては、1個のCH<sub>3</sub>基はエステル基-COO-又は-OOC-によって置換されていてもよい)を表し: 環E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、非置換又はハロゲン、シアノ及び/又はメチルで置換された1,4-フェニレン(場合によっては、1個のCH<sub>3</sub>基又は2個のCH<sub>3</sub>基は酸素によって置換されていてもよい)を表し: そしてC<sup>\*</sup>は、キラルな炭素原子を表す。

液晶混合物及び電気光学装置の製造は、それ自体既知の方法で行うことができる。

本発明を、さらにくわしく以下の例によって説明する。キラルな化合物の光学的対掌体は、それぞれの場合において同じ相転移温度と、符号が逆で絶対値が同じねじれ値を有している。相転移を特徴づけるために使用される略号は、次の定義を

留物を精製した。エタノールから再結晶させて、融点(C-S<sub>0</sub>)29℃及び澄明点(S<sub>0</sub>-I)43℃の純粋な1-ブチルオキシ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼンを16g得た。

出発物質として使用した1-ブチルオキシ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼンは、次のようにして製造した。

(4-ブチルオキシフェニル)メチルトリフェニルホスホニウムブロミド54g及び無水tert-ブチルメチルエーテル450mlの混合物を、0℃で窒素ガスを通しながら、固形カリウムtert-ブチラート12gを加えた。添加完了後、反応混合液を0℃でさらに15分間攪拌し(それにより、深いオレンジ色になる)、それから、0℃で30分間かけて、15gの3-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)プロピオンアルデヒドを無水tert-ブチルメチルエーテル150mlに溶かした溶液を加えた。その後、反応混合

有する。

Cは、結晶を表し、

Sは、スメクチックを表し、

S<sub>A</sub>、S<sub>B</sub>、S<sub>C</sub>などは、スメクチックA、B、Cなどを表し、

S<sub>C</sub><sup>\*</sup>、S<sub>F</sub><sup>\*</sup>などは、キラルなスメクチックC、Fなどを表し、

Nは、ネマチックを表し、

N<sup>\*</sup>は、コレステリックを表し、

Iは等方性を表す。

例1

1-ブチルオキシ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン(シス/トランス混合物)19g、無水のトルエン200ml及び無水の酢酸エチル100mlの混合物に炭素担持パラジウム(10%)2gを加え、常圧、室温で水素の吸収が止まるまで水素添加した。無機物質を汙別し、汙液を濃縮した。溶離剤としてトルエン/酢酸エチルを使用してシリカゲル上でクロマトグラフィーによって残

液を室温で一晩攪拌し、水1,000mlに注加し、ジエチルエーテル200mlずつで3回抽出した。有機相を濃塩化ナトリウム溶液500mlずつで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、汙過した後、濃縮を行った。溶離剤としてヘキサン/トルエン(容量比4:1)を使用して、残留物をシリカゲル上でクロマトグラフィー処理し、1-ブチルオキシ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン(シス/トランス混合物)21gを得た。エタノールから再結晶させて融点(C-S<sub>0</sub>)46℃、S<sub>0</sub>-S<sub>A</sub>74℃、S<sub>A</sub>-N76℃及び澄明点(N-I)91℃の純粋なトランス異性体を得た。

以下の化合物を、同様な方法で製造することができた。

1-フルオロ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン、融点(C-I)13℃、澄明点(N-I)-17℃;

1-クロロ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

1-ブロモ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

1-ヨード-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

1,2-ジフルオロ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン、融点(C-I)6℃:

1-メチル-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

1-(トリフルオロメチル)-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

1-(トリフルオロメトキシ)-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-

キシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

1-(トリフルオロメトキシ)-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-プロピルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン、融点(C-S)47℃、S-N86℃、融点(N-I)111℃:

4-[4-(トランス-4-[トランス-4-プロピルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゾニトリル:

2-フルオロ-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-プロピルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゾニトリル:

1-エトキシ-2,3-ジフルオロ-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-プロピルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

1-フルオロ-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-ベンチルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

-ブチル]ベンゼン、融点(C-I)18℃、澄明点(N-I)-12℃:

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゾニトリル、融点(C-I)51℃、澄明点(N-I)39℃:

1-フルオロ-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-プロピルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン、融点(C-S)56℃、S-N87℃、澄明点(N-I)116℃:

1,2-ジフルオロ-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-プロピルシクロヘキシル]-シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン、融点(C-S)39℃、S-N69℃、澄明点(N-I)103℃:

1-メチル-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-プロピルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

1-(トリフルオロメチル)-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-プロピルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

1,2-ジフルオロ-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-ベンチルシクロヘキシル]-シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

1-メチル-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-ベンチルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

1-(トリフルオロメチル)-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-ベンチルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

1-(トリフルオロメトキシ)-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-ベンチルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

4-[4-(トランス-4-[トランス-4-ベンチルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゾニトリル:

2-フルオロ-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-ベンチルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゾニトリル:



1-エトキシ-2, 3-ジフルオロ-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-ベンチルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン。

## 例 2

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェノール 0.3 g、ヨウ化メチル 0.14 g、炭酸カリウム 0.6 g 及び無水ブタノン 50 ml の混合物を一夜加熱還流した。ついで、冷却した反応混合物を水に注加し、ジエチルエーテル 50 ml ずつで 3 回抽出した。合した有機相を水 500 ml で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過した後、濃縮を行った。トルエンを使用して、残留物をシリカゲル上でクロマトグラフィー処理し、エタノールから再結晶させて、融点 (C-I) 27℃、澄明点 (S.-I) 16℃ の純粋な 1-メトキシ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼンを得た。

出発物質として使用した 4-[4-(トランス

-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェノールは、次のようにして製造した。

1-ブチルオキシ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン 16 g 及び無水ジクロロメタン 100 ml の混合物に、0℃で窒素ガスを通しながら、三臭化ホウ素のジクロロメタン 1 モル溶液 50 ml を加えた。添加完了後、反応混合物をさらに 2 時間室温で攪拌した後、慎重に水 200 ml を加えた。有機相を分離し、水相をジクロロメタン 100 ml ずつで 3 回逆抽出した。合した有機相を水 1,000 ml、炭酸カリウム希薄溶液 500 ml 及び再び水 1,000 ml で続けて洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、ついで濃縮した。ヘキサンから残留物を再結晶させて、融点 86℃ の純粋な 4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェノール 11 g を得た。

以下の化合物を、同様な方法で製造することができた。

1-エトキシ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン、融点 (C-S<sub>a</sub>) 18℃、澄明点 (S.-I) 31℃；

1-プロピルオキシ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン、融点 (C-I) 39℃、澄明点 (S.-I) 28℃；

1-ベンチルオキシ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；融点 (C-S<sub>a</sub>) 31℃、澄明点 (S.-I) 39℃；

1-ヘキシルオキシ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

1-ヘプチルオキシ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

1-オクチルオキシ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベ

ンゼン；

1-[ (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル) メトキシ ] -4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン、融点 (C-S<sub>a</sub>) 42℃、澄明点 (S.-I) 108℃；

1-[3-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-プロピルオキシ]-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン、融点 (C-S<sub>a</sub>) 52℃、澄明点 (S.-I) 94℃；

1-[3E-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル) アリルオキシ]-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン、融点 (C-S) 77℃、S-S<sub>a</sub> 94℃、S<sub>a</sub>-N 99℃、澄明点 (N-I) 107℃。

## 例 3

2, 3-ジフルオロ-4-ヘプチルオキシ安息香酸 1.9 g、4-[4-(トランス-4-ベン

チルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェノール 2 g 及び 4-(ジメチルアミノ)ピリジン 0.1 g をジクロロメタン 250 ml に溶解し、溶液を攪拌しながら、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド 1.6 g を少しずつ 10 分かけて加えた。混合物を室温で一夜攪拌し、濾過した。濾液をジクロロメタンで希釈し、飽和炭酸ナトリウム 50 ml ずつで 2 回洗浄し、ついで水で洗浄して硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過した後、濃縮した。残留物をシリカゲル上でトルエン/酢酸エチル(容量比 4:1)を使用してクロマトグラフィー処理し、エタノールから再結晶させて、融点 (C-S<sub>c</sub>) 67℃、S<sub>c</sub>-N 70℃、澄明点 (N-I) 128℃ の 2, 3-ジフルオロ-4-ヘブチルオキシ安息香酸-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]-フェニルエステル 2 g を得た。

以下の化合物を、同様の方法で製造することができた。

#### 2, 3-ジフルオロ-4-オクチルオキシ安息

香酸-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェニルエステル、融点 (C-S<sub>c</sub>) 56℃、S<sub>c</sub>-N 107℃、澄明点 (N-I) 118℃:

トランス-4-ベンチルシクロヘキサノールカルボン酸-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェニルエステル、融点 (C-S<sub>a</sub>) 59℃、S<sub>a</sub>-N 135℃、澄明点 (N-I) 139℃:

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]-4'-[2(R)-フルオロヘキサノイルオキシ]ビフェニル、融点 (C-S<sub>a</sub>) 68℃、澄明点 (S<sub>a</sub>-I) 140℃。

#### 例 4

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸 2 g、4-フルオロフェノール 0.7 g、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド 1.5 g、4-(ジメチルアミノ)ピリジン 0.1 g 及びジクロロメタン

香酸-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェニルエステル、融点 (C-S<sub>c</sub>) 70℃、S<sub>c</sub>-N 82℃、澄明点 (N-I) 123℃:

2, 3-ジフルオロ-4-ノニルオキシ安息香酸-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェニルエステル、融点 (C-S<sub>c</sub>) 71℃、S<sub>c</sub>-N 91℃、澄明点 (N-I) 121℃:

2, 3-ジフルオロ-4-デシルオキシ安息香酸-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェニルエステル、融点 (C-S<sub>c</sub>) 69℃、S<sub>c</sub>-N 96℃、澄明点 (N-I) 120℃:

2, 3-ジフルオロ-4-ウンデシルオキシ安息香酸-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェニルエステル、融点 (C-S<sub>c</sub>) 58℃、S<sub>c</sub>-N 103℃、澄明点 (N-I) 119℃:

#### 2, 3-ジフルオロ-4-ドデシルオキシ安息

100 ml を例 3 と同様の方法で反応させ、融点 (C-N) 63℃、澄明点 (N-I) 104℃ の 4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸-4-フルオロフェニルエステル 1.8 g を得た。

出発物質として使用した 4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸は、次のようにして製造した。

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゾニトリル 36 g、濃硫酸 300 ml、氷酢酸 300 ml 及び水 300 ml の混合物を 120℃ で一夜加熱した。冷却した反応混合物を水 2,000 ml に注加し、それにより得られた沈澱を吸引濾過し、減圧乾燥し、大量の水で洗浄し、ついでエタノールから再結晶した。融点 (C-N) 195℃、澄明点 (N-I) 199℃ の純粋な 4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸 28 g を得た。

以下の化合物を、同様な方法で製造することが

できた。

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸-4-クロロフェニルエステル、融点(C-N)75℃、澄明点(N-I)126℃；

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸-4-ブロモフェニルエステル、融点(C-N)80℃、S<sub>N</sub>-N58℃、澄明点(N-I)128℃；

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸-4-ヨードフェニルエステル、融点(C-N)92℃、澄明点(N-I)125℃；

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸-4-シアノフェニルエステル、融点(C-N)78℃、澄明点(N-I)151℃；

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸-2-フルオロ-4-シアノフェニルエステル；

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸-4-ベンチルフェニルエステル；

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸-トランス-4-プロピルシクロヘキシルエステル；

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸-4-トリフルオロメトキシフェニルエステル、融点(C-N)71℃、澄明点(N-I)109℃。

#### 例5

トルエン50mlに溶かした4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンズアルデヒド3g及び2-ベンチル-1,3-プロパンジオール1.7gの溶液に濃度10%(容量)の硫酸を2滴加えた。化合物を2時間加熱沸騰させ、それによって得られた水を同時に留去した。さらに、トリエチルアミン4滴を反応化合物に加えた。冷却後、化合物を1N炭酸水素ナトリウム溶液50ml及び水50mlずつで2

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸-3-フルオロ-4-シアノフェニルエステル、融点(C-N)59℃、澄明点(N-I)132℃；

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸-3,4-ジフルオロフェニルエステル、融点(C-N)50℃、澄明点(N-I)88℃；

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸-2,3-ジフルオロ-4-エトキシフェニルエステル；

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸-2,3-ジシアノ-4-ベンチルフェニルエステル；

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸-4-メチルフェニルエステル；

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]安息香酸-4-プロピルフェニルエステル；

回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過した後、濃縮した。残留物をシリカゲル上でトルエンを使ってクロマトグラフィー処理し、アセトンから再結晶させて、融点(C-N)73℃、澄明点(N-I)106℃のトランス-5-ベンチル-2-(4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェニル)-1,3-ジオキサン1.2gを得た。

出発物質として使用した4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンズアルデヒドは、次のようにして製造した。

無水ジクロロメタン200mlに溶かした4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゾニトリル10gの溶液を、-78℃で窒素ガスを通しながら、ヘキサン(容量の20%)に溶かした水素化ジイソブチルアルミニウムの溶液50mlを加えた。添加完了後、反応混合物を室温でさらに8時間攪拌し、水200mlで処理し、ジクロロメタン100mlずつ

で3回抽出した。合した有機相を水500mlずつで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、濃縮した。4-[4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]-ベンズアルデヒド7.5gを得た。

以下の化合物を同様な方法で製造することができた。

トランス-5-プロピル-2-(4-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェニル)-1,3-ジオキサン；

トランス-5-プロピル-2-(4-[4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェニル)-1,3-ジオキサン；

トランス-5-ペンチル-2-(4-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェニル)-1,3-ジオキサン。

#### 例6

水素化アルミニウムチリウム1.3gと無水ジエチルエーテル100mlの混合物を窒素ガスを通してながら0℃の温度に置き、塩化アルミニウム

た。

出発物質として使用した1-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-4-[4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)ブタノイル]ベンゼンは、次のようにして製造した。

窒素ガスを通してながらマグネシウムの削り片0.6gを無水ジエチルエーテル5gで覆い、それからヨウ素の結晶を加えた後、無水ジエチルエーテル50mlに溶かした3-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-1-プロピルブロミド7gの溶液を加えた。添加完了後、混合物を還流するためにさらに30分加熱した。反応混合物を無水ジエチルエーテル50ml中の4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)ベンゾニトリル2.6gの溶液で処理し、ついで微還流下で一夜加熱した。冷却した混合物を25%塩酸水200mlで処理し、有機相を分離した。水相をジエチルエーテル50mlずつで3回抽出した。合した有機相を水500ml、濃炭酸カリウム溶液250ml及び再び水500mlで洗浄し、硫酸マグ

10gと無水ジエチルエーテル200mlとの溶液を加えた。添加完了後、混合物をさらに室温で20分攪拌し、これに30分かけて1-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-4-[4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)ブタノイル]ベンゼン9gと無水ジクロロメタン100mlとの溶液を加えた。添加完了後、反応混合物を微還流下で一夜加熱し、ついで0℃に冷却して、水50ml及び25%の塩化水素酸500mlを加えた。有機相を分離し、水相をジエチルエーテル100mlずつで3回逆抽出した。合した有機相を水500ml、濃炭酸カリウム溶液250ml及び再び水500mlで洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過した後、濃縮した。残留物をシリカゲル上でトルエンを用いてクロマトグラフィー処理し、アセトンから再結晶して融点(C-S)50℃、澄明点(S-I)111℃の1-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-4-[4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン5.7gを得

ネシウム上で乾燥し、濾過した後、濃縮した。エタノールから残留物を再結晶し、融点(C-S)75℃、S-N89℃、澄明点(N-I)116℃の1-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-4-[4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)ブタノイル]ベンゼン4.1gを得た。

以下の化合物を、同様な方法で製造することができた。

1-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-4-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

1-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-4-[4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

1-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-4-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-4-[4-(トランス-4-プロピルシ

クロヘキシル) - 1 - ブチル] ビフェニル;

4 - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) - 4' - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] ビフェニル;

4 - [2 (S) - メチルブチルオキシ] - 4' - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] ビフェニル;

1 - [2 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - エチル] - 4 - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] ベンゼン;

2 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 5 - プロピルピリジン;

2 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 5 - ブチルピリジン;

2 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 5 - ペンチルピリジン;

キシル) - 1 - ブチル] フェニル) - 6 β - ペンチルナフタレン。

#### 例 7

4 - ヒドロキシ - 4' - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] ビフェニル 4 g、L (-) - 乳酸エチル 1.3 g、トリフェニルホスフェート 2.9 g 及びテトラヒドロフラン 100 ml の溶液にアゾジカルボン酸ジエチル 1.9 g を加えた。反応混合液を室温で一晩攪拌した後、濃縮し、熱ヘキサン 100 ml 中に懸濁した。そのようにして得た沈澱を濾過し、濾液を濃縮した。残留物をトルエン/エチルアセテート (容量比 4 : 1) を使用してシリカゲル上でクロマトグラフィー処理し、エタノールから再結晶させて、融点 (C-S<sub>8</sub>) 71°C、澄明点 (S<sub>8</sub> - I) 76°C の純粋なエチル 2 (R) - [4' - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] - 4 - ビフェニルオキシ] プロピオナート 2.9 g を得た。

出発物質として使用した 4 - ヒドロキシ - 4'

2 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 5 - ヘキシルピリジン;

2 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 5 - ヘブチルピリジン;

2 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 5 - オクチルピリジン;

2 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 5 - ノニルピリジン;

2 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 5 - デシルピリジン;

1 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 4 - ペンチルビシクロ [2.2.2] オクタン;

(4 α H, 8 α β H) - デカヒドロ - 2 α - (4 - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘ

- [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] ビフェニルは、次のようにして製造した。

(S) - 4 - (2 - メチルブチル) オキシ - 4' - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] ビフェニル 2.5 g を無水ジクロロメタン 100 ml に溶かした溶液を、三臭化ホウ素のジクロロメタン 1 モル溶液と、例 2 と同様な方法で反応させ、融点 175°C の純粋な 4 - ヒドロキシ - 4' - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] ビフェニル 2.2 g を得た。

以下の化合物を、同様な方法で製造することができた。

ブチル - 2 (R) - [4' - [4 - (トランス - 4 - ペンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] - 4 - ビフェニルオキシ] プロピオナート、融点 (C-S<sub>8</sub>) 59°C、澄明点 (S<sub>8</sub> - I) 69°C;

エチル - 2 (R) - [4' - [4 - (トランス

-4-プロピルシクロヘキシル)-1-ブチル]  
 -4-ビフェニルオキシ]プロピオナート:  
 ブチル-2(R)-[4'-[4-(トランス  
 -4-ペンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]  
 -4-ビフェニルオキシ]プロピオナート。

## 例8

窒素ガス雰囲気中で、2-デシルマロン酸アル  
 デヒドテトラメチルアセタール0.46g、p-  
 トルエンスルホン酸一水和物0.02g及び水  
 0.5mlの混合物を30分間70~80℃に加熱  
 し、これに炭酸水素ナトリウム0.5gを加え  
 た。混合物をさらに5分間攪拌した後、濾過し  
 た。濾過残留物をメタノールで洗浄した。粗製2-  
 (メトキシメチリデン)ドデカナールを含む濾  
 液に4-[4-(トランス-4-ペンチルシクロ  
 ヘキシル)-1-ブチル]ベンズアミジン塩酸塩  
 を0.4gまで滴下し、メタノール10ml及び  
 (メタノール0.42mlとナトリウム0.12g  
 から製造した)ナトリウムメチラート溶液10ml  
 を加えた。反応混合物を一晩攪拌し、次に濃塩酸

し、室温でさらに2日間攪拌した。その後、反応  
 混合物を濃縮し、ジエチルエーテル300mlに懸  
 濁させた後、濾過した。濾過残渣物をジエチル  
 エーテルで洗った後、乾燥して、4-[4-(ト  
 ランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-1-ブ  
 チル]フェニルイミドエチルエーテル塩酸塩6g  
 を得た。

b) 4-[4-(トランス-4-ペンチルシク  
 ロヘキシル)-1-ブチル]フェニルイミドエチ  
 ルエーテル6g及びエタノール50mlに飽和エタ  
 ノール性アンモニア溶液11.2mlを加えた。反  
 応混合物を室温でさらに2日攪拌し、そして濃縮  
 した。固体残留物をエタノール50mlに溶解した  
 後、ジエチルエーテル600mlを加えた。こう  
 して、白色の微細な沈澱として生成物を分離し  
 た。この沈澱を濾過し、乾燥して、4-[4-(  
 トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-  
 1-ブチル]ベンズアミジン塩酸塩5.2gを得  
 た。

以下の化合物を、同様な方法で製造することが

でpH3~4に調節し、シクロロメタン50mlずつ  
 で3回抽出した。合した有機相を水100mlずつ  
 で2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾  
 過した後、濃縮した。固体残留物をトルエンを使  
 用してシリカゲル上でクロマトグラフィー処理に  
 よって精製した。エタノールから再結晶させて、  
 融点(C-S)66℃、S-S671℃、S6-  
 S686℃、S6-N6102℃、澄明点(N-  
 I)109℃の純粋な5-デシル-2-[4-  
 [4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキ  
 シル)-1-ブチル]フェニル]-ピリミジン  
 0.4gを得た。

出発物質として使用した4-[4-(トランス  
 -4-ペンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]  
 -ベンズアミジン塩酸塩は、次のようにして製造  
 した。

a) エタノール7.6mlに溶かした4-[4-  
 (トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)-1-  
 ブチル]ベンゾニトリル11.6g及びトルエ  
 ン100mlの溶液を0~5℃で塩化水素で飽和

できた。

5-ペンチル-2-[4-[4-(トランス-  
 4-ペンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]-  
 フェニル]ピリミジン、融点(C-N)78℃、  
 澄明点(N-I)119℃;

5-ヘキシル-2-[4-[4-(トランス-  
 4-ペンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]-  
 フェニル]ピリミジン、融点(C-N)79℃、  
 澄明点(N-I)113℃;

5-ヘプチル-2-[4-[4-(トランス-  
 4-ペンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]-  
 フェニル]ピリミジン、融点(C-N)77℃、  
 澄明点(N-I)116℃;

5-オクチル-2-[4-[4-(トランス-  
 4-ペンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]-  
 フェニル]ピリミジン、融点(C-N)69℃、  
 S6-N64℃、澄明点(N-I)110℃;

5-ノニル-2-[4-[4-(トランス-4-  
 ペンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]-  
 フェニル]ピリミジン、融点(C-S6)74℃、

S-S<sub>c</sub> 62℃、S<sub>c</sub>-S<sub>A</sub> 82℃、S<sub>A</sub>-N  
97℃、澄明点 (N-I) 113℃:

5-ウンデシル-2-[4-[4-(トランス  
-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]  
-フェニル]ピリミジン、融点 (C-S<sub>c</sub>) 48

℃、S-S<sub>c</sub> 71℃、S<sub>c</sub>-S<sub>A</sub> 81℃、S<sub>A</sub>-  
N 106℃、澄明点 (N-I) 110℃:

5-ドデシル-2-[4-[4-(トランス-  
4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]-  
フェニル]ピリミジン。

第1頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>		識別記号	庁内整理番号
C 07 C	25/18	A	8619-4H
	43/21		7419-4H
	69/75		6516-4H
	69/773		6516-4H
	69/92		6516-4H
	255/50		6516-4H
	213/30		8314-4C
	213/55		8314-4C
	213/62		8314-4C
	213/79		8314-4C
C 07 D	239/26		6529-4C
	239/34		6529-4C
	241/12		6529-4C
	241/18		6529-4C
	319/06		7822-4C
	19/30		6761-4H
	19/34		6761-4H
C 09 K			